

PCT/JP 03/09966

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.08.03

REC'D 19 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2002-229268
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-229268]

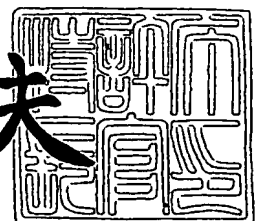
出願人 住友ダウ株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 SDPC071

【提出日】 平成14年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 69/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友ダウ株式会社
 会社内

 【氏名】 佐藤 一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 396001175

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋二丁目 1 5 番 3 号

 【氏名又は名称】 住友ダウ株式会社

 【代表者】 郡 浩武

 【電話番号】 06-6466-5385

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 067793

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物 (B) 0.01～3重量部、ホスファゼン化合物 (C) 0.5～20重量部、有機金属塩 (D) 0.01～2重量部および繊維形成型の含フッ素ポリマー (E) 0.01～2重量部からなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

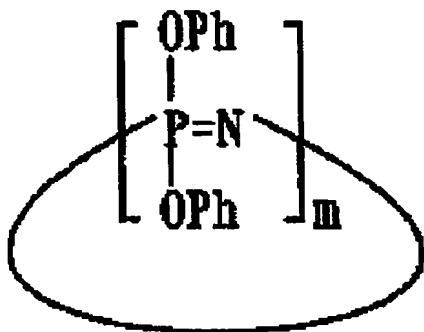
【請求項2】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物 (B) が、式 $\text{R Si O}_{1.5}$ の単位 (T単位) および／または式 $\text{Si O}_{2.0}$ の単位 (Q単位) を全体のシロキサン単位 ($\text{R}_3\sim\text{O Si O}_{2\sim0.5}$) に対して20モル％以上含有することを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(Rは有機官能基を表わす。)

【請求項3】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物 (B) が、含有される有機官能基のうち芳香族基が20モル％以上であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物 (B) が、含有される有機官能基のうち芳香族基がフェニル基であり、残りがメチル基であり、また末端基がメチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種またはそれ以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (C) 成分のホスファゼン化合物が一般式①

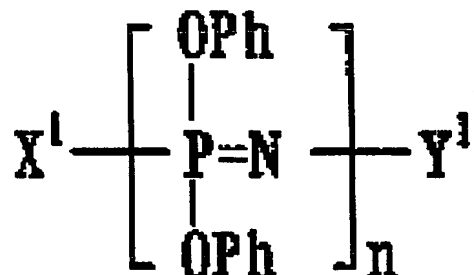
【化1】



〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン、

一般式②

【化2】

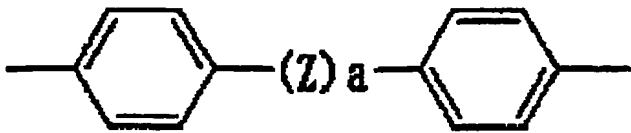


〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～1000の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される鎖状フェノキシホスファゼン、

並びに前記環状フェノキシホスファゼン及び前記鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び

一般式③

【化3】



〔式中Zは—C(CH₃)₂—、—SO₂—、—S—又は—O—を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物①及び／又は②中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c) 分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物の群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】有機金属塩(D)が、芳香族スルホン酸の金属塩またはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】繊維形成型の含フッ素ポリマー(E)が、ポリテトラフルオロエチレンである請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に、酸化チタン(F) 5～25重量部およびポリオルガノ水素シロキサン(G) 0.01～2重量部((F)、(G)ともにそれぞれポリカーボネート樹脂(A) 100重量部あたり)をさらに配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項9】酸化チタン(F)が、ポリエンのリン酸化物で表面処理された酸化チタンであることを特徴とする請求項8記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 10】酸化チタン（F）の表面処理される度合が、酸化チタンに対し少なくとも 0.04～0.1 重量%のリンを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定のシリコン化合物、特定のホスファゼン化合物、特定の有機金属塩、滴下防止剤としての繊維形成型の含フッ素ポリマー、さらに所望によっては特定の酸化チタン、更にポリオルガノ水素シロキサンが配合された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は難燃性に優れ、さらには、機械的強度、成形性、外観にも優れていることから、特に電気、電子、OA 等分野の種々用途に幅広く使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性、耐熱性などに優れた熱可塑性樹脂であり、電気、電子、OA、機械、自動車などの分野に広く用いられている。一方、ポリカーボネート樹脂が有するこれらの優れた性能に加えて、電気、電子、OA 等分野では安全上の要求を満たすため、高い難燃性を具備した材料が求められている。そこで、ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上するために有機臭素化合物やリン系化合物、あるいは金属の酸化物を代表とする各種無機系化合物などの難燃剤を配合する方法が種々提案され採用されている。

【0003】

しかしながら、有機臭素化合物などのハロゲン系化合物を配合した場合には、燃焼時に当該ハロゲンを含むガスが発生する懸念もあり、塩素、臭素等を含有しない難燃剤の使用が市場より望まれている。

【0004】

難燃性ポリカーボネート樹脂としては、非ハロゲン系材料として、リン酸エステルに代表されるリン系難燃剤を添加した樹脂組成物が数多く提案され、特に成形時の金型付着、金型汚染の問題から、例えば、レゾルシンから誘導される縮合

型リン酸エステルを使用する例が数多く見られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、縮合型リン酸エステルを配合したポリカーボネート樹脂組成物は、耐光性、耐熱性、衝撃強度、流動性のバランス等の面で必ずしも満足できるものではなかった。

【0006】

しかも、縮合型リン酸エステル系難燃剤は本発明のシリコン化合物と併用しても難燃性に相乗効果をもたらさないという問題があった。

【0007】

さらに金属酸化物等の無機系難燃剤についても縮合型リン酸エステルと同様に前述した各種性能のバランスが悪く、さらには本発明のシリコン化合物と併用しても難燃性に相乗効果をもたらさないという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ポリカーボネート樹脂に特定のシリコン化合物と特定構造のホスファゼン化合物を配合した組成物が驚くべきことに難燃性について相乗効果を発現することを見出した。

【0009】

また、これに特定の有機金属塩、繊維形成型の含フッ素ポリマーを、さらに所望に応じて特定の酸化チタンやポリオルガノ水素シロキサンを特定量配合することにより、難燃性のみならず機械的強度、成形性、外観等の性能のバランスにも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部、特定のシリコン化合物（B）0.01～3重量部、特定構造のホスファゼン化合物（C）0.5～20重量部、特定の有機金属塩（D）0.01～2重量部、繊維形成型の含フッ素ポリマー（E）0.01～2重量部、さらに所望に応じて特定の酸化チタン（F）やポリオルガノ水素シロキサン（G）を特定量配合することにより、難

燃性、機械的強度、成形性、外観等性能に極めて優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂(A)とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0013】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホ

キシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

【0014】

これらは、単独または2種類以上混合して使用されるが、ハロゲンで置換されていない方が燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスの排出防止の面から好ましい。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

【0015】

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、1, 3, 5-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ベンゾール、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -エタンおよび2, 2-ビス- [4, 4- (4, 4'-ジヒドロキシジフェニル) -シクロヘキシル] -プロパンなどが挙げられる。

【0016】

ポリカーボネート樹脂 (A) の粘度平均分子量は通常10000~100000、好ましくは15000~35000である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

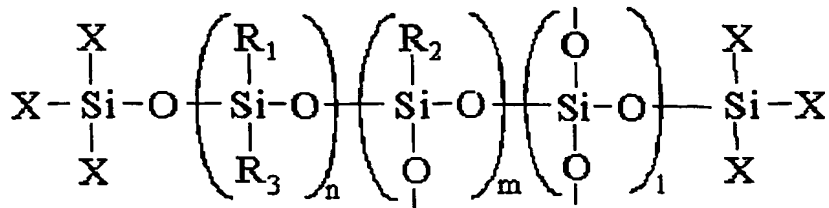
【0017】

本発明にて使用されるシリコン化合物 (B) としては、下記一般式④に示されるような、主鎖が分岐構造でかつ有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基 (芳香族基を除く) とからなるものである。

【0018】

【化4】

一般式④



〔式中 R_1 、 R_2 および R_3 は、主鎖の有機官能基を表す。 X は、末端の官能基を表す。 n 、 m および l はそれぞれユニットのモル数を表す。〕

【0019】

すなわち、分岐単位として T 単位($RSiO_{1.5}$)および／または Q 単位($SiO_{2.0}$)を持つことを特徴とする。これらは全体のシロキサン単位($R_3 \sim 0SiO_{2 \sim 0.5}$)の20モル%以上含有することが好ましい。(Rは有機官能基をあらわす。)また、シリコン化合物(B)は、含有される有機官能基のうち芳香族基が20モル%以上であることが好ましい。

【0020】

この含有される芳香族基としては、フェニル、ビフェニル、ナフタレンまたはこれらの誘導体であるが、フェニル基が好適に使用できる。

【0021】

シリコン化合物(B)中の有機官能基で、主鎖や分岐した側鎖に付いたもののうち芳香族基以外の有機基としては、炭素数4以下の炭化水素基が好ましく、メチル基が好適に使用できる。さらに、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基の中から選ばれた1種またはそれ以上の混合物であることが好ましい。

【0022】

シリコン化合物(B)の平均分子量(重量平均)は、好ましくは3000～50万であり、更に好ましくは5000～27万の範囲である。

【0023】

シリコン化合物(B)の配合量は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部あたり0.01～3重量部である。配合量が当該範囲外においてはいずれの場合も難燃効果が不十分であるので好ましくない。更に好ましくは0.5～1.5重量部の範囲である。

【0024】

本発明における (C) 成分のホスファゼン化合物としては、分子中にリン及び窒素を含む化合物であり、従来公知のものを広く使用することができる。

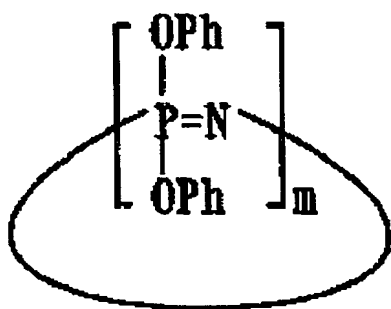
【0025】

ホスファゼン化合物としては、例えば、

【0026】

一般式①

【化5】

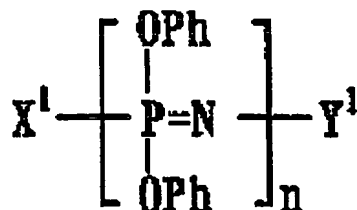


〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン、

【0027】

一般式②

【化6】



【0028】

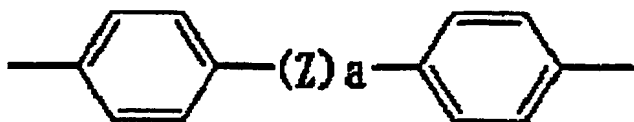
〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～1000の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される鎖状フェノキシホスフ

アゼン、並びに前記環状フェノキシホスファゼン及び前記鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び

【0029】

一般式③

【化7】



【0030】

〔式中Zは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{O}-$ を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物①及び／又は②中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c) 分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物等を挙げることができる。

【0031】

上記一般式①で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式②で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、H.R.Allcock 著、“Phosphorus-Nitrogen Compounds”, Academic Press, (1972)、J.E.Mark、H.R.Allcock、R.West 著、“Inorganic Polymers”, Prentice-Hall International, Inc. (1992) 等に記載されている方法で合成することができる。

【0032】

その合成例として、例えばクロルベンゼン又はテトラクロルエタン等を溶媒とし、塩化アンモニウムと五塩化リン、又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素と

を、120～130℃程度で反応して得た一般式①及び②のOPhが塩素原子（C1）で表され、且つ、m及びnが3から25の整数で表される環状及び鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマー混合物にフェノールを置換し、製造することができる。

【0033】

また、上記で得られた環状及び鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマー混合物から、蒸留又は再結晶により、ヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン及びデカクロルシクロペンタホスファゼン等の環状のジクロルホスファゼンの単一物を取り出し、これにフェノールを置換したヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、又はデカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の環状フェノキシホスファゼン化合物が挙げられる。

【0034】

また、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンを220～250℃に加熱し、開環重合して得られる一般式②のnが3から10,000の整数で表される鎖状のジクロルホスファゼンにフェノールを置換した鎖状フェノキシホスファゼン化合物を挙げることができる。

【0035】

ジクロルホスファゼンは、環状のジクロルホスファゼンと鎖状のジクロルホスファゼンとを混合したまま、又は分離して各々単独で用いてもよい。

【0036】

架橋フェノキシホスファゼン化合物は、前記一般式①及び／又は②で表される環状及び／又は鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が、分子内に1又は2個以上のベンゼン環を有し且つ2個のヒドロキシ基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物で置き換え、すなわち、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び前記一般式③で表される（架橋）基で、架橋することで製造することができる。

【0037】

具体的には、前記のジクロルホスファゼン化合物に、先ずフェノールのアルカリ

金属塩及びジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の混合物を反応させ、クロルホスファゼン化合物の塩素が一部残存した部分置換体を合成した後、次にフェノールのアルカリ金属塩を反応することにより、ジヒドロキシ化合物の一方の末端ヒドロキシ基が実質的になく、架橋構造によって高分子量化したフェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。ジクロルホスファゼン化合物と、フェノール及び／又は芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩との反応は、通常、室温～150℃程度の温度で、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等の溶媒中にて行われる。

【0038】

架橋ホスファゼン化合物の製造法を、さらに詳しく説明すると、第一段目の反応において、ジクロルホスファゼンオリゴマーに対するフェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量を、両アルカリ金属塩の合計量で、通常0.05～0.9当量程度（ジクロルホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として）、好ましくは0.1～0.8当量程度（塩素量を基準として）とすればよい。

【0039】

第一段目の反応において、ジクロルホスファゼンオリゴマーに対するフェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量が0.05当量より著しく少ないと、使用できる芳香族ジヒドロキシ化合物の量が少なく、架橋化合物の効果が低くなる。一方、使用量が0.9当量より大幅に大きくなると、ジヒドロキシ化合物の片端ヒドロキシ基が実質的にない架橋フェノキシホスファゼン化合物が得られ難くなる。

【0040】

両アルカリ金属塩の使用比（芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩／フェノールのアルカリ金属塩、モル比）は特に制限はなく広い範囲から適宜選択できるが、通常1/2000～1/4程度とすればよい。この範囲内で、所望の架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。この使用比が1/2000より著しく小さいと、架橋化合物の効果が低くなり、ポリカーボネート樹脂のドリッピングを防止することが困難になる可能性がある。一方、使用比が、1/4

より大幅に大きくなると、架橋が進みすぎて、得られる架橋フェノキシホスファゼン化合物が不溶、不融となり、樹脂への分散が低下する虞が生ずる場合がある。

【0041】

次の第二段目の反応において、フェノールのアルカリ金属塩の使用量を通常 1 ～ 1.5 当量程度（ジクロルホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として）、好ましくは 1 ～ 1.2 当量程度（塩素量を基準として）とすればよい。

【0042】

架橋ホスファゼン化合物の製造に用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノール-A、4, 4'-スルホニルジフェノール（ビスフェノール-S）、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-ジフェノール類を挙げることができる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物及び／又はフェノールのアルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が好ましい。芳香族ジヒドロキシ化合物は、一種を単独で使用、又は 2 種以上を併用することができる。

【0043】

架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有量は、上記ホスファゼン化合物①及び又は②中の全フェニル基の総数を基準に 50 ～ 99.9% であり、好ましくは 70 ～ 90% である。

【0044】

斯くして本発明の（C）成分として使用されるホスファゼン化合物が、すなわち、一般式①で表される環状ホスファゼン化合物、一般式②で表される鎖状ホスファゼン化合物、並びに、前記一般式①及び／又は一般式②で表される環状及び鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が *o*-フェニル基、*m*-フェニル基、*p*-フェニル基及び前記一般式③で表される架橋基で置き換えられた架橋フェノキシホスファゼン化合物が製造される。

【0045】

本発明の鎖状、環状及び架橋フェノキシホスファゼン化合物はハロゲンを含ま

ないことから、分解又は燃焼する際に、ハロゲン化水素等のガスや煙を発生することがない。また、樹脂成形時に金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を起こすことはない。また、上記フェノキシホスファゼン化合物は、樹脂の成形温度を低下させることなく、揮発性が低く、混練時のブロッキングやしみだし（ジューシング）、燃焼時のドリッピング等の問題が生じることはない。

【0046】

また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ジヒドロキシ化合物の一方の末端ヒドロキシ基が実質的にない架橋フェノキシホスファゼン化合物であることから、樹脂の分子量を低下させることがなく、耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させることがない。

【0047】

ホスファゼン化合物（C）の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、0.5～20重量部である。ホスファゼン化合物の添加量が0.5重量部未満であると難燃性が不十分であり、20重量部を越えると機械的物性が低下を起こしやすい。ホスファゼン化合物の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは4～10重量部である。

【0048】

本発明にて使用される（D）有機金属塩とは、芳香族スルホン酸の金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩があげられ、好適には、4-メチル-N-（4-メチルフェニル）スルフォニル-ベンゼンスルフォンアミドのカリウム塩、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-3'-ジスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩等が使用できる。

【0049】

有機金属塩（D）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部あたり0.01～2重量部である。配合量が0.01重量部未満では、難燃性が低下するので好ましくない。また、2重量部を超えると、機械物性や難燃性が得られなかったり、表面外観が悪化したりするといった問題が発生する。より好適な配

合量は、0.2～1重量部の範囲である。

【0050】

本発明にて使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー（E）としては、ポリカーボネート樹脂（A）中でフィブリル状構造を形成するものがよく、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、等）、米国特許第4379910号に示される様な部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。とりわけ、分子量1000000以上で二次粒子径100 μ m以上のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが好適に使用される。

【0051】

繊維形成型の含フッ素ポリマー（E）の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部あたり0.01～2重量部である。配合量が0.01重量部未満では滴下防止性に劣り、また2重量部を超えると表面外観や機械物性（衝撃強度）が悪化するので好ましくない。より好適には、0.2～1重量部の範囲である。

【0052】

本発明で使用される酸化チタン（F）としては、塩素法、硫酸法どちらで製造されたものでもよく、その結晶形態としてはルチル型、アナターゼ型のどちらであっても構わない。また、酸化チタンの粒径としては0.1～0.5 μ m程度のものが好適である。とりわけ、ポリエンのリン酸化物により表面処理されている酸化チタンが好適に用いられる。

【0053】

酸化チタンがリン酸化ポリエンにより処理される割合としては、酸化チタンに対し少なくとも0.04～0.1重量%のリンを含むよう処理された酸化チタンが好ましい。

【0054】

ポリエンとは、その分子構造内に複数の不飽和結合を有する高級脂肪酸であって、その炭素数は最低が10、好適には18程度、最大で28ものが使用される。より具体的なポリエンの例としては、リノレン酸やリノール酸が挙げられる。

【0055】

また、分子中に1個の不飽和結合しか有さない脂肪酸、例えばオレイン酸や飽和の脂肪酸、例えばステアリン酸等との混合物の形態であってもよく、さらには、脂肪酸の種々の誘導体のリン酸化物等が含まれていても構わない。これらの誘導体のより具体的な例としては、アルキル脂肪酸エステル類、脂肪酸アミド類等を挙げることができる。

【0056】

ポリエンのリン酸化方法としては種々の方法が挙げられるが、最も一般的な手段としては、フリーデルクラフツ触媒を使用する方法が挙げられ、その詳細手順に関しては下記の公知文献等において開示されている。

・E. Jungermann and J.J. McBridge, J.Org.Chem.26, 4182 (1961)

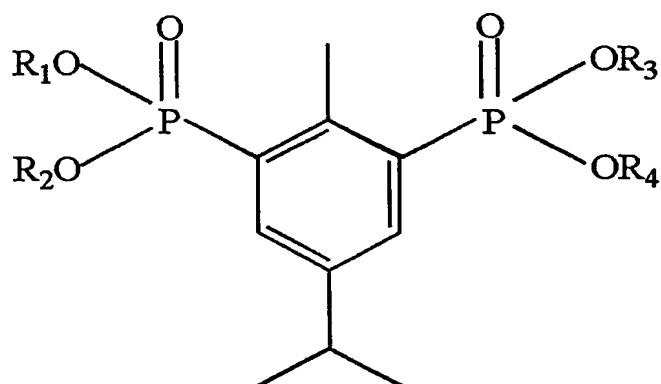
・E. Jungermann and J.J. McBridge, R. Clutter and
A.Masis, J.Org.Chem.27, 606 (1962) 等

【0057】

その他の有効なポリエンとしては、パラメンタンのジホスホン酸もしくはジホスホン酸エステル類が挙げられる。その構造としては、

一般式⑤

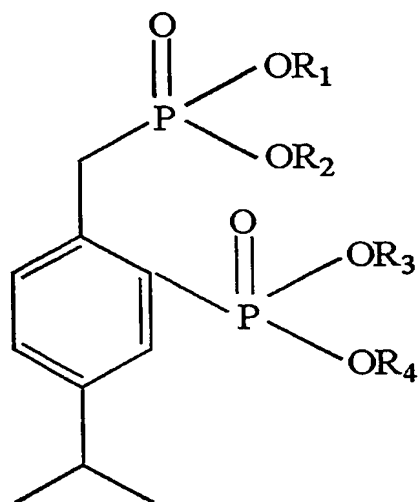
【化8】



【0058】

一般式⑥

【化 9】



【0059】

一般式⑤および⑥において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ水素原子または C1～C10 のアルキル基をあらわす。

【0060】

酸化チタン (F) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あたり 5～25 重量部である。配合量が 5 重量部未満では遮光性に劣り、また 25 重量部を超えると外観や機械的強度 (衝撃強度) が悪化するので好ましくない。より好適な配合量は 9～15 重量部の範囲である。

【0061】

本発明にて使用されるポリオルガノ水素シロキサン (G) としては、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシクロシロキサン等が挙げられ、とりわけ下記一般式⑦～⑨の構成単位から選択された化合物が好ましい。

【0062】

一般式⑦

【化10】



(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、

aは1.00～2.10、

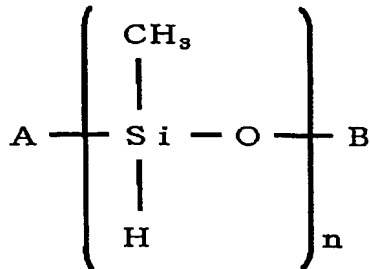
bは0.1～1.0、

(a+b)は2.00～2.67である。)

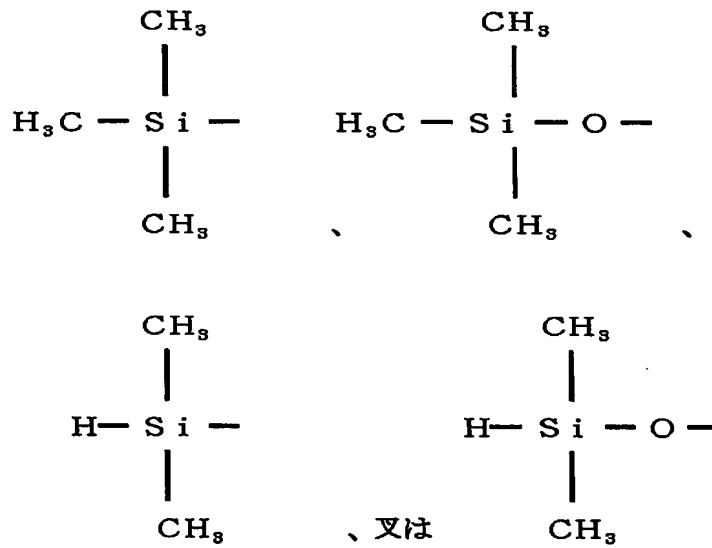
【0063】

一般式⑧

【化 11】



(式中、AおよびBは個々に

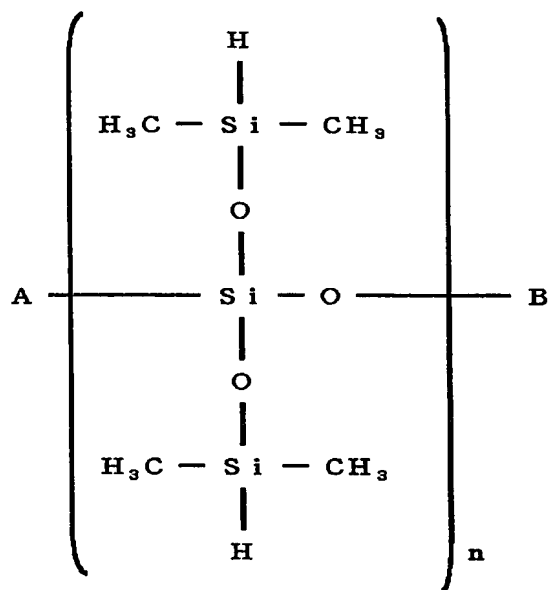


から選ばれ、nは1～500の整数である。)

【0064】

一般式⑨

【化12】



(式中、A、Bおよびnは、一般式⑧に示すものと同一である。)

【0065】

これら以外のポリオルガノ水素シロキサンを使用すると、高温下での溶融混練時にポリカーボネート樹脂の分子量低下や黄色度の上昇がみられたり、成形加工時に多量のガスの発生や成形品へのシルバーストリーク等が発生することがある。

【0066】

ポリオルガノ水素シロキサン (G) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部あたり0.05～2重量部である。配合量が0.05重量部未満では成形品にシルバーストリークが発生したり難燃性や衝撃強度が低下し、また2重量部を超えると成形品にシルバーストリークが発生したり難燃性が劣るので好ましくない。

【0067】

前記酸化チタン (F) とポリオルガノ水素シロキサン (G) は、そのままの状態で直接ポリカーボネート樹脂 (A) に配合することも可能である。また、ポリ

カーボネート樹脂 (A) に配合する前に、酸化チタン (F) を一旦ポリオルガノ水素シロキサン (G) で表面処理し、これをポリカーボネート樹脂 (A) に配合しても良い。

【0068】

前記の表面処理の方法としては、湿式、乾式いずれの方法を用いても良い。湿式法としては、ポリオルガノ水素シロキサン (G) と低沸点溶媒との混合溶液に酸化チタン (F) を添加し、これを攪拌後、脱溶媒処理を行う方法等が挙げられる。その後、さらに 120～200℃ の温度で熱処理しても良い。乾式法としては、ポリオルガノ水素シロキサン (G) と酸化チタン (F) をスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、V 型タンブラー等の混合装置により混合攪拌処理する方法等が挙げられる。この際に、120～200℃ の温度条件で熱処理しても良い。

【0069】

さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に各種の熱安定剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤等の添加剤、他のポリマーを配合しても良い。

【0070】

充填材としては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレイ粉、マイカ、硼酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、ワラストナイト粉、シリカ粉、アルミナ粉等が挙げられる。

【0071】

他のポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレンロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム (EPDM) ・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリプロピレン、さらにポリカーボネートとアロイ化して通常使用されるポリマーが挙げられる。

【0072】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」は断りのない限り重量基準に基づく。

【0073】

実験に用いた材料はそれぞれ以下とおりである。

1. ポリカーボネート樹脂（以下PCと略記する）：

住友ダウ社製・カリバー200-20

分子量：18,600

【0074】

2. シリコン化合物（以下SIと略記する）

シリコン化合物は、一般的な製造方法に従って製造した。

すなわち、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって重合を終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。

上記方法で合成したシリコン化合物の構造特性は、以下のとおり：

- ・主鎖構造のD/T/Q単位の比率：40/60/0（モル比）
- ・全有機官能基中のフェニル基の比率（*）：60モル%
- ・末端基：メチル基のみ
- ・重量平均分子量（**）：15,000

*：フェニル基は、T単位を含むシリコン中ではT単位にまず含まれ、残った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが優先し、さらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機官能基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

**：重量平均分子量は、有効数字2桁。

【0075】

3. ホスファゼン：以下の市販のホスファゼン化合物を用いた。

大塚化学製・ホスファゼンSPE-100

（融点：110℃、リン含有量：13%：以下PZと略記する。）

【0076】

4. リン酸エステル①：旭電化工業製・アデカスタブFP500（レゾルシノールダイキシレニルホスフェート：以下P1と略記する）
リン酸エステル②：旭電化工業製・アデカスタブFP700（ビスフェノールAダイフェニルホスフェート：以下P2と略記する）
リン酸エステル③：旭電化工業製・アデカスタブPFR（レゾルシノールダイフェニルホスフェート：以下P3と略記する）

【0077】

5. 有機金属塩：

パラトルエンスルホン酸ナトリウム（以下PTSNaと略記する）

【0078】

6. ポリテトラフルオロエチレン：ダイキン工業社製・ネオフロンFA500
（以下PTFEと略記する）

【0079】

7. 酸化チタン：

ポリエーレンリン酸化物（ポリエーレンにはリノレン酸を用い、これをリン酸化した。）により表面処理された酸化チタン。（酸化チタン中のリン濃度は0.06%であった。）当該酸化チタンの無機表面処理剤にはアルミナを使用した。（以下TiO₂と略記する）

【0080】

8. ポリオルガノ水素シロキサン：

信越化学工業社製KF99（粘度：20cSt、25℃）

（以下MH₂SOと略記する）

【0081】

配合方法としては、前述の各種原料を表1～に示す配合比率にて一括してタンブラーに投入し、10分間乾式混合した後、二軸押出機（神戸製鋼製KTX37）を用いて、熔融温度280℃にて熔融混練し、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

【0082】

得られたペレットから、日本製鋼社製・J100E-C5射出成形を用いて溶

融温度: 300℃の条件下、ASTM仕様の機械物性評価用試験片とUL94 燃焼性評価用の試験片(0.8mm厚み)を作成した。

【0083】

評価方法はそれぞれ下記のとおりである。

【0084】

1. 衝撃強度:

23℃における1/8インチ厚みのノッチ付アイゾット衝撃強度をASTM D256に準拠して測定した。数値が35Kg・cm/cm以上を合格とした。

【0085】

2. 燃焼性:

下記のUL94・V垂直燃焼試験法に準拠して燃焼性を評価した。

試験片を温度23℃湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライターズ・ラボラトリーズが定めているUL94試験(機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験)に準拠した難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下のクラスに分けられる。

	V-0	V-1	V-2
各試料の 残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の 全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによ る綿の着火	なし	なし	あり

上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下(ドリップ)物によって着火されるかどうかによって決定される。

評価の基準は、1. 0 mm厚さの試験においてV-0を合格とした。

【0086】

3. 荷重たわみ温度

東洋精機製のHDT試験機を使用し、試験片厚み: 6. 4 mm、ファイバーストレス: 18. 6 Kg/cm²の条件下測定を行った。

105℃以上を合格とした。

【0087】

4. 光反射性

長さ90 mm、幅40 mmの3段プレート(厚み3、2、1 mm)状試験片を作成し、厚み1 mmの部分につき波長400~800 nmにおけるY値を分光光度計(村上色彩技術研究所製CMS-35SP)により測定した。

次いで、スガ試験機製のサンシャインウェザーメーター(ブラックパネル温度: 83℃/雨なし)を用い、該試験片への光照射を250時間行った。

そして、未照射の試験片と同様にしてY値の測定を行った。Y値が94以上を合格とした。

【0088】

5. 黄変度(以下 ΔYI と略記する)

ASTM D1925に準拠し、分光光度計(村上色彩技術研究所製CMS-35SP)を使用して、サイズ: 縦×横×厚み=60×60×3. 2 mmの試験片を用い測定を行った。 ΔYI は、サンシャインウェザーメーター(スガ試験機製、照射条件はブラックパネル温度83℃/雨なし、250時間)による照射後のYI値からサンシャインウェザーメーターによる照射前のYI値(初期値)を差し引いた値である。 ΔYI が17以下を合格とした。

【0089】

6. シルバーストリーク

日本製鋼社製J100E-C5射出成形を用いて熔融温度: 320℃の条件下(サイクルタイム: 45秒/1ショット)、長さ90 mm、幅40 mmの3段プレート(厚み3、2、1 mm)状試験片を作成し、その表面に発生したシルバーストリークの状態を目視判定した。

【0090】

各種成分の配合量と試験結果を表1～表3にまとめて示した。

【0091】

【表1】

表1 成分の配合量と試験結果

	実施例		
	1	2	3
PC (部)	100	100	100
SI (部)	1.5	0.7	1.5
PZ (部)	5	5	10
PTSNa (部)	0.2	0.2	0.2
PTFE (部)	0.4	0.4	0.4
難燃性 UL94	V-0	V-0	V-0
ノッチ付アイソット 衝撃強度 Kg・cm/cm	70	65	40
荷重たわみ 温度 (℃)	117	117	105

【0092】

【表2】

表2 成分の配合量と試験結果

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
PC (部)	100	100	100	100	100	100	100
SI (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.005	4.0
PZ (部)	—	—	—	0.3	21	5	5
P1 (部)	5	—	—	—	—	—	—
P2 (部)	—	5	—	—	—	—	—
P3 (部)	—	—	5	—	—	—	—
PTSNa (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PTFE (部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
難燃性 UL94	NR	NR	NR	NR	V-0	NR	NR
ノッチ付アイソット 衝撃強度 Kg・cm/cm	13	13	13	80	8	15	85
荷重たわみ 温度 (°C)	112	111	110	130	75	117	117

注：NRはNo Ratingの略

【0093】

【表3】

表3 成分の配合量と試験結果

		実施例	比 較 例				
		4	8	9	10	11	12
PC (部)		100	100	100	100	100	100
SI (部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PZ1 (部)		5	—	5	5	5	5
P1 (部)		—	5	—	—	—	—
PTSNa (部)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PTFE (部)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO2 (部)		11	11	3	30	11	11
POHS (部)		0.5	0.5	0.5	0.5	3	0.03
難燃性 UL94		V-0	NR	V-0	NR	NR	NR
ノッチ付アイゾット 衝撃強度 Kg・cm/cm		60	10	70	10	65	25
荷重たわみ 温度 (℃)		117	112	117	117	115	117
シルバーストリーク		○	○	○	○	×	×
黄変度 ΔYI		15	45	17	13	15	15
光反射 性	照射前	96	96	87	97	96	93
	照射後	95	88	85	96	94	91

注: NRはNo Ratingの略

【0094】

実施例1～4に示すように、本発明の必須成分および各配合成分の配合量の規定値範囲を満足するものについては、難燃性、光学特性、ノッチ付アイゾット衝撃強度、荷重たわみ温度、黄変度、光反射性等全ての性能について規格を満たしていた。一方、比較例1～12に示すように、本発明の必須成分以外のものを用いたり、必須成分の配合量が規定値範囲を満足しないもの等については、それぞ

れ欠点を有していた。

【0095】

・ホスファゼン化合物：

比較例 4 のように配合量が規定範囲より少ないと難燃性が得られず、逆に比較例 5 のように規定範囲を越えた場合には、衝撃強度や荷重たわみ温度等の物性が大きく低下した。

【0096】

・シリコン化合物：

比較例 6 のように配合量が規定範囲より少ないと難燃性や衝撃強度が得られず、逆に比較例 7 のように規定範囲を越えた場合には難燃性が規格を満足しなかった。

【0097】

・リン酸エステル：

比較例 1、2、3 においては、本発明のシリコン化合物とリン酸エステルを併用した系であるが、いずれも化合物同士の相乗効果が全く認められず、逆に種々性能の低下がみられた。

また、比較例 8 においては衝撃強度の大幅な低下がみられるとともに、耐候試験後の黄変度 ($\Delta Y I$) や反射率の低下 (ΔY) が大きく規格を満足しなかった。

【0098】

・酸化チタン：

比較例 9 では、酸化チタンの量が規定範囲の下限よりさらに少ないため、光反射性が規格を満足していなかった。また、比較例 10 では、逆に酸化チタンが規定範囲の上限を越える量配合されており、難燃性や衝撃強度が規格を満足しなかった。

【0099】

・オルガノ水素シロキサン：

比較例 11 では、オルガノ水素シロキサンが規定範囲の上限を越えて配合されているが、この場合には難燃性が低下し、また水素ガスの発生が極めて多く

なることからシルバーストリークの発生が顕著になった。また、比較例 12 ではオルガノ水素シロキサンが規定範囲よりも少ない量で配合されているが、この場合には難燃性や耐衝撃性の低下が認められたほか、シルバーストリークが発生した。

【0100】

【発明の効果】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、塩素、臭素化合物等からなるハロゲン系難燃剤を含まないことから、燃焼時にハロゲン系難燃剤に起因するガスの発生がなく、さらに高度な難燃性と光反射性を具備するのみならず優れた耐衝撃性、耐熱性、耐光性等を有しており、電気、電子、OA等関連における種々内外装用途用の素材として好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 ポリカーボネート樹脂（A）100重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物（B）0.01～3重量部、ホスファゼン化合物（C）0.5～20重量部、有機金属塩（D）0.01～2重量部および繊維形成型の含フッ素ポリマー（E）0.01～2重量部、さらに所望に応じて、酸化チタン（F）5～25重量部およびポリオルガノ水素シロキサン（G）0.01～2重量部からなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【効果】 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、塩素、臭素化合物等からなるハロゲン系難燃剤を含まないことから、燃焼時にハロゲン系難燃剤に起因するガスの発生がなく、さらに高度な難燃性を具備するのみならず優れた耐衝撃性、流動性、成形性および光反射性を有しており、とりわけ電気、電子、OA等分野の用途に好適な素材として用いることができる。

【選択図】 なし

特願 2002-229268

出願人履歴情報

識別番号

[396001175]

1. 変更年月日

1996年 1月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区東新橋2丁目12番7号

氏 名

住友ダウ株式会社

2. 変更年月日

1998年 3月19日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋二丁目15番3号

氏 名

住友ダウ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.